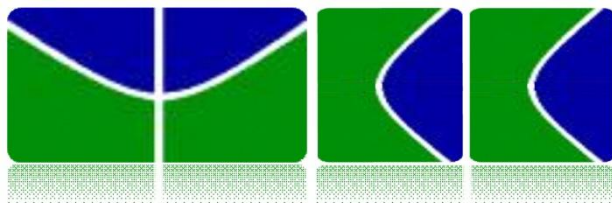


**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Licenciatura em Ciências Naturais**



**Utilização de Diagramas de Especificação no  
Aperfeiçoamento da Síntese de Nanocompósitos  
Magnéticos Funcionalizados Usados na  
Remoção de Poluentes Químicos de Águas de  
Consumo**

***Fernanda Lopes Rodovalho***

**Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos**

**Universidade de Brasília**

**Faculdade UnB Planaltina**

*Setembro de 2012*

# Utilização de Diagramas de Especiação no Aperfeiçoamento da Síntese de Nanocompósitos Magnéticos Funcionalizados Usados na Remoção de Poluentes Químicos de Águas de Consumo.

Fernanda Lopes Rodovalho e Alex Fabiano Cortez Campos

Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada – Faculdade UnB-Planaltina, Universidade de Brasília, 73300-000, Planaltina-DF (Brasil).

**Abstract** This work addresses environmental applications of magnetic nanoparticles. We highlight the chemical design of filtration aids based on magnetic nanoferrites coated with specific ligands potentially used in magnetic separation of pollutants from water. From electrochemical measurements we determine the concentration of the surface sites in function of pH for the precursor magnetic nanoparticles. Then, coupling the speciation diagrams of the precursor nanoferrite particle surface with that of the specific ligand, it is possible to provide a theoretical prediction of the optimal pH for particle surface – ligand complexation leading to advances in nanosorbents developing.

Keywords: magnetic nanosorbents; surface charge density; environmental applications.

**Resumo** Este trabalho envolve aplicações de nanopartículas magnéticas no contexto ambiental. Discutimos a síntese de nanosorbentes baseados em nanoferritas magnéticas funcionalizadas com ligantes de potencial aplicação na separação magnética de poluentes aquáticos. A partir de medidas eletroquímicas, determinamos a concentração dos sítios superficiais das nanopartículas precursoras em função do pH. Então, superpondo os diagramas de especiação das nanopartículas e do ligante, foi possível prever teoricamente o pH ótimo para funcionalização superfície-ligante, o que significa um avanço no processo de síntese de nanosorbentes magnéticos.

Palavras-chave: nanosorbentes magnéticos; densidade de carga superficial; aplicações ambientais.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente muitos dos avanços promissores da nanociência envolvem o ambiente. Particularmente, as nanotecnologias desempenham um papel muito importante nos esforços recentes que tangem ao desenvolvimento de processos e métodos para remediação e monitoramento de sistemas contaminados com rejeitos químicos [1]. Nesse contexto, materiais como nanosorbentes, nanocatalisadores, nanopartículas bioativas e membranas catalíticas nanoestruturadas tem sido cada vez mais empregadas para remediação da poluição

química em ambientes aquáticos [2]. No caso de partículas magnéticas nanoestruturadas, o procedimento da filtração magnética tem sido utilizado como uma ferramenta importante para o processo de remoção de poluentes orgânicos em água [3]. Entretanto, uma vez que esses contaminantes não são magnéticos é necessário desenvolver partículas nanosorbentes para fixar os agentes poluentes permitindo sua separação magnética. Esses nanosorbentes magnéticos têm sido elaborados pela funcionalização de nanopartículas com ligantes específicos que apresentam afinidade química com os contaminantes [4]. Com relação à descontaminação de sistemas aquáticos poluídos com derivados de petróleo, nanocompósitos de óxidos de ferro baseados em nanopartículas de magnetita funcionalizadas com polidimetilsiloxano (PDMS) e polioctilmetilsiloxano (POMS) têm sido utilizados para remoção de hidrocarbonetos em concentrações da ordem de ppm [5]. Nesse processo, PDMS ou POMS carboxil-terminados (1) são adicionados a dispersões aquosas de nanopartículas magnéticas, funcionalizando-as. Objetivando-se prevenir a agregação das nanopartículas, os polímeros devem conter dois tipos de segmentos: um eletricamente carregado que complexa na superfície da nanopartícula e outro uma cadeia carbônica apolar que se estende ao solvente, garantindo estabilidade coloidal ao sistema por repulsão estérica. Além disso, uma vez que o segmento eletricamente carregado é obtido por meio da ionização do grupo carboxila, a força iônica e o pH do meio devem ser controlados durante o processo de síntese para ajustar a carga da nanopartícula permitindo sua funcionalização.

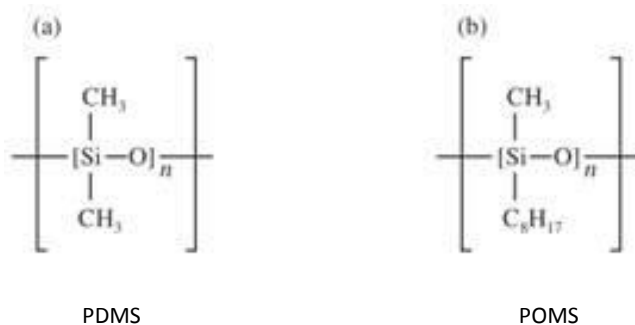


FIGURA 1 – Estruturas dos Polímeros (a) PDMS e (b) POMS.

Os principais causadores de poluição por derivados de petróleo em áreas urbanas são os postos revendedores de combustíveis. No Brasil, a região Centro-Oeste tem a maior incidência de acidentes com vazamentos e contaminação por hidrocarbonetos. Os principais contaminantes são os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, compostos que podem causar câncer e problemas no sistema nervoso central. A maioria dos vazamentos tem como causa o vencimento do prazo da vida útil dos tanques de

armazenamentos de combustíveis subterrâneos, que é de cerca de 25 anos. Na década de 1970 houve um aumento significativo do número dos postos de gasolina no Brasil, esse aumento está diretamente relacionado com o crescimento dos acidentes com vazamentos de combustíveis [6].

Esses contaminantes liberados nos vazamentos poluem o solo e águas subterrâneas, os aquíferos são uns dos principais ambientes contaminados por hidrocarbonetos constituintes de combustíveis fósseis, esses compostos alcançam as águas subterrâneas principalmente por meio da zona de recarga. Dentro desse contexto, a utilização da filtração magnética se torna interessante para a remediação desses corpos hídricos.

O Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC/UnB), no qual desenvolvi meu Trabalho de Conclusão de Curso, tem como foco principal a elaboração, o *design* e a caracterização física e físico-química de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF) [7]. Esses materiais são dispersões de nanopartículas, constituídas principalmente de compósitos de óxidos metálicos, em um líquido carreador. De acordo com a literatura, os EDL-MF comportam-se como uma mistura de ácidos: um forte relacionado ao meio da dispersão e outro fraco diprótico associado à superfície das partículas que podem ser funcionalizadas com vários tipos de ligantes [8]. O comportamento magnético intrínseco das nanopartículas de EDL-MF e sua superfície reativa os tornam particularmente atrativos como precursores para a síntese e o *design* de nanosorbentes magnéticos para aplicações ambientais.

A meta fundamental deste Trabalho de Conclusão de Curso foi explorar o processo de complexação ligante-superfície visando-se à proposição de um procedimento experimental para desenvolver um novo tipo de nanosorbente magnético para aplicações ambientais composto de nanopartículas de coloides magnéticos funcionalizados com PDMS.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Síntese de Coloides Magnéticos

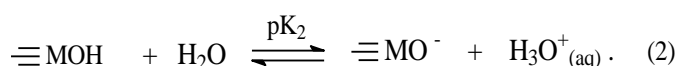
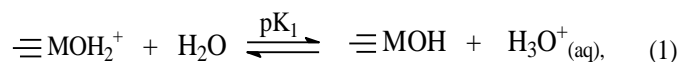
No que concerne à preparação de coloides magnéticos, a técnica *bottom-up* (condensação química) permite se obter nanopartículas de tamanhos médios diferentes (tipicamente entre 2 nm e 15 nm) à base de ferritas ( $MFe_2O_4$  em que  $M = Fe, Cu, Co, Zn, Mn$  e  $Ni$ ), que podem em seguida ser dispersas [9] num líquido carreador específico. Os diferentes parâmetros de reação permitem modificar as características das partículas magnéticas, em

particular à redução da polidispersão em tamanho das partículas pode ser obtida utilizando-se vários métodos (ultracentrifugação, seleção em tamanhos pela separação de fase coloidal, síntese direta). As nanopartículas sintetizadas apresentam cargas superficiais que permitem sua peptização em meio aquoso. Por outro lado, a funcionalização da superfície permite a dispersão das nanopartículas em óleos ou solventes orgânicos. Ainda, um tratamento de superfície também possibilita a peptização em meios muito mais complexos como cristais líquidos [10] géis químicos ou ainda no interior de vesículas.

#### Determinação da Densidade de Carga Superficial das Nanopartículas

Recentemente, propôs-se uma metodologia original para a determinação da densidade de carga superficial de coloides magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF) baseada na utilização de técnicas eletroquímicas simultâneas [11].

Nesse contexto, verificou-se que o sistema coloidal magnético comporta-se como uma mistura complexa de ácidos: um forte, relacionado aos íons hidrônio do seio da dispersão; e um ácido fraco diprótico associado à superfície da nanopartícula. A dupla camada elétrica é obtida por meio de reações de *aquation* em que as sucessivas hidrólises permitem o estabelecimento dos equilíbrios a seguir, de acordo com o modelo de dois  $pK$ 's (*Two-pK Model*):



Esses equilíbrios conduzem a três tipos de sítios superficiais, cuja maioria é composta por  $\equiv\text{MOH}_2^+$  em meio fortemente ácido, um anfotérico  $\equiv\text{MOH}$  em região de neutralidade e outro  $\equiv\text{MO}^-$  em meio fortemente básico.  $pK_1$  e  $pK_2$  são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas ( $pK = -\log K$ ). Dessa forma, a densidade de carga superficial ( $\sigma_0$ ) resulta de um complexo mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão.

A partir de um tratamento matemático exato, foi possível propor uma expressão para o cálculo da densidade superficial de carga das nanopartículas:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right) C_T, \quad (3)$$

em que  $F$  é a constante de *Faraday*,  $V$  é o volume da dispersão,  $A$  é a área total das nanopartículas e  $C_T$  é a concentração total dos sítios superficiais. Efetuando-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas às amostras de EDL-MF, pode-se determinar a concentração total e as frações molares dos sítios superficiais da partícula. Com isso, é possível se expressar o valor de saturação da densidade superficial de carga. A partir da equação de *Henderson-Hasselbalch* e das curvas de titulação, pode-se calcular as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios de transferência de prótons e caracterizar quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga das partículas usando a equação 3.

#### Estabilidade dos Coloides Magnéticos

Indubitavelmente, um dos maiores desafios da ciência coloidal é entender e monitorar a estabilidade termodinâmica de qualquer dispersão de partículas sólidas em um solvente [12]. Nesse contexto, a estabilização de um coloide magnético em meio aquoso pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativas de *van der Waals* e repulsivas do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnética. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas, cujo perfil permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos EDL-MF. Esse potencial de par apresenta ao menos dois mínimos, um primário e outro secundário, e uma barreira de energia. Dependendo da altura dessa barreira e da profundidade do mínimo secundário, podem-se induzir transições de fase do tipo “gás-líquido”, líquido-líquido ou fluido-sólido. O componente repulsivo do potencial de interação de par depende sensivelmente da densidade de carga das nanopartículas e da força iônica da dispersão, podendo ser controlado pelo pH do meio. Assim, pode-se monitorar a taxa de blindagem do potencial por meio do comprimento da dupla camada elétrica. Neste sentido a força iônica destas dispersões coloidais pode ser monitorada e controlada também por *stress* osmótico. Cumpre-se ressaltar que, quando dispersas em um meio carreador mais complexo como cristal líquido, elastômeros ou suspensão de argila, as nanopartículas podem sofrer fenômenos de aglomeração reversíveis e irreversíveis como já destacado em estudos anteriores [10].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Todos os reagentes empregados neste trabalho têm qualidade analítica equivalente à Merck. A solução de titulante NaOH 0,106 mol/L foi previamente padronizada com o padrão primário biftalato de potássio.

#### 3.2 Síntese da Amostra

O procedimento de preparação da amostra de EDL-MF, à base de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), estudada nesse trabalho foi realizado em três etapas [13] como mostra a figura 2: primeiramente a síntese das nanopartículas de ferrita, depois o tratamento químico de superfície e, finalmente, a peptização das nanopartículas em meio aquoso. As nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram preparadas por meio da coprecipitação hidrotérmica de soluções aquosas de  $\text{CoCl}_2\text{-FeCl}_3$ , em meio alcalino. Posteriormente, o precipitado, que se encontra termodinamicamente instável, passou por uma lavagem em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  objetivando a supressão da alta força iônica do meio. Em seguida, para obter-se a estabilidade termodinâmica do sistema, realizou-se um tratamento empírico em que as partículas são tratadas a  $100^\circ \text{C}$  em solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , afim de evitar sua dissolução em meio ácido. Para finalizar, peptizaram-se as partículas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$ ), pois em pH ácido a superfície se torna positivamente carregada tornando possível a complexação do ligante PDMS à superfície das nanopartículas.

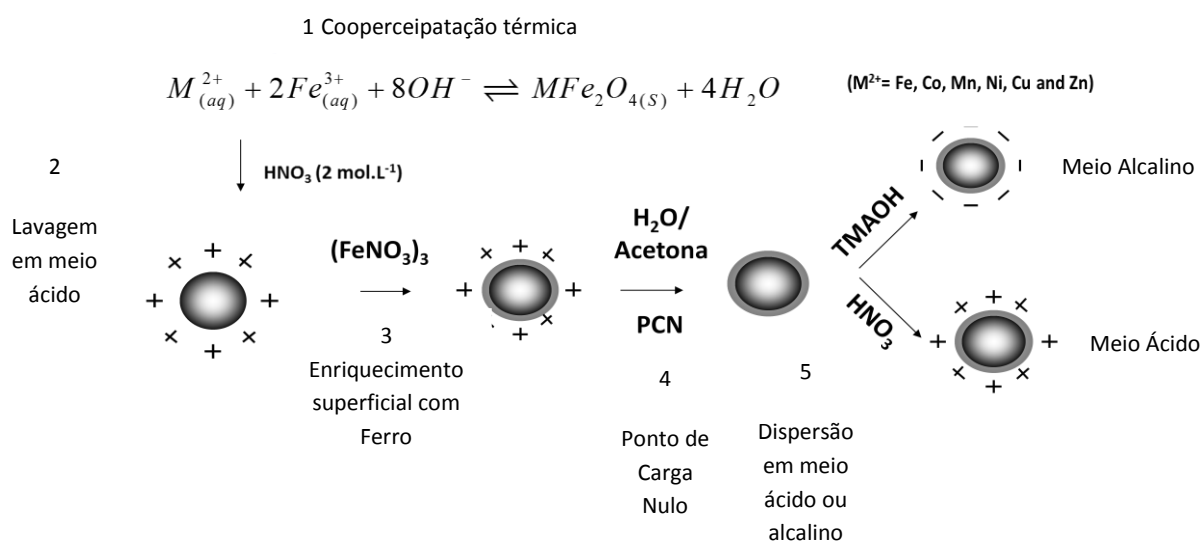


FIGURA 2 – Esquema da Síntese das nanopartículas precursoras para a elaboração da amostra de EDL-MF à base de ferrita de cobalto.

### 3.3.1 Caracterização da Amostra

#### 3.3.1 Difração de Raios –X

A técnica de difração de Raios-X foi empregada para a determinação das estruturas cristalinas de um sólido. Permite determinar características como a simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais etc. Essa técnica só é possível porque o comprimento de onda utilizado é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os átomos. A relação entre o ângulo de difração medido ( $\theta$ ), o comprimento de onda utilizado ( $\lambda$ ) e as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) da estrutura cristalina é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

em que  $n$  é a ordem de interferência. Uma vez calculados os valores das distâncias interplanares e de posse das respectivas intensidades relativas, estes são comparados aos valores das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferrita de Cobalto. Dessa maneira se consegue indexar os picos característicos associados às famílias de planos reticulares ( $hkl$ ) da estrutura cristalina. No caso das ferritas do tipo espinélio (estruturas de simetria cúbica) a relação entre a distância inter-reticular e os índices de *Miller* é dada pela eq.5.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

Com o difratograma indexado é possível determinar o parâmetro de malha cúbico ( $a$ ) que deve ser comparado com o valor de referência das fichas ASTM para confirmar a estrutura cristalina obtida no processo de síntese.

Na figura 3 podemos observar um difratograma obtido para nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :



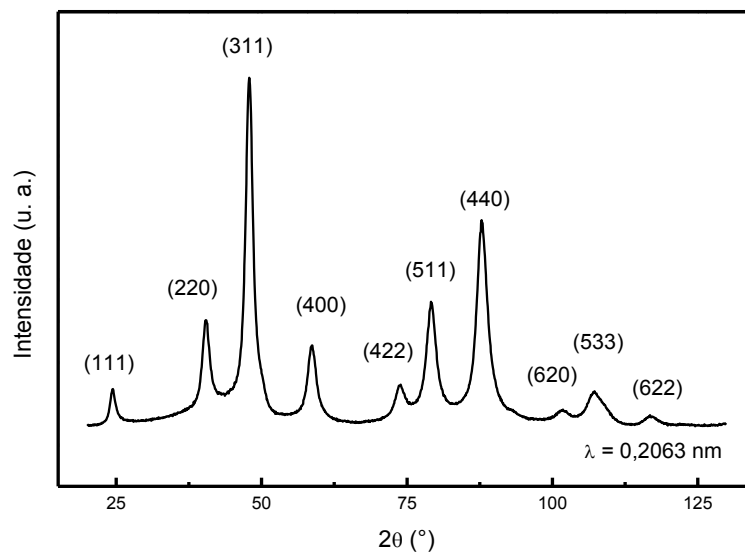


FIGURA 3 - Difratoograma de raios-X Síncrotron das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas [13].

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad , \quad (6)$$

em que  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $k$  é uma constante relacionada à geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas  $k = 0,9$ ). Assim, para a amostra de EDL-MF em questão o diâmetro médio encontrado foi de 12,4 nm.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão serviu como ferramenta para determinar-se a polidispersão da amostra. O histograma obtido após análise estatística das micrografias foi ajustado com uma função Log-normal em que foi obtida uma polidispersão de 0,24 e um diâmetro característico de 11,75 nm. O equipamento utilizado para obter-se esses resultados, foi um microscópio de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade *Pierre et Marie Curie* (Paris, França). Na figura 4 é possível ver que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho.

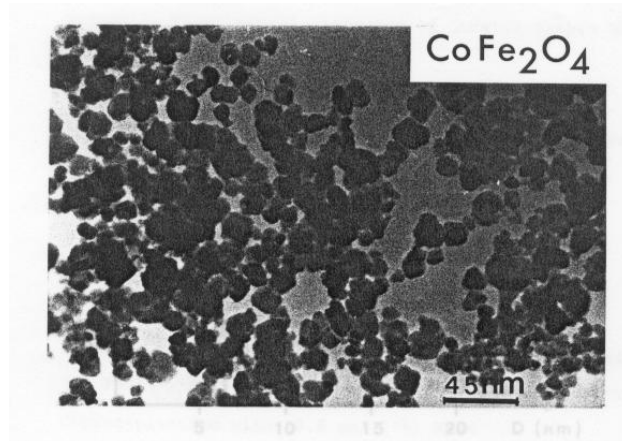


FIGURA 4 - Micrografia típica de nanopartículas de ferrita de cobalto obtida por microscopia eletrônica de transmissão [7].

A determinação da distribuição em tamanho é feita com base no perímetro de cerca de 500 partículas, tomadas de diferentes micrografias. Essa distribuição pode ser representada na forma de um histograma, de acordo com a figura 5.

O histograma obtido é ajustado pela função Log-normal, fornecendo um diâmetro característico  $d_0$ . Assim, é possível determinar o diâmetro médio.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (7)$$

em que  $d_0$  é o diâmetro característico e  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada.

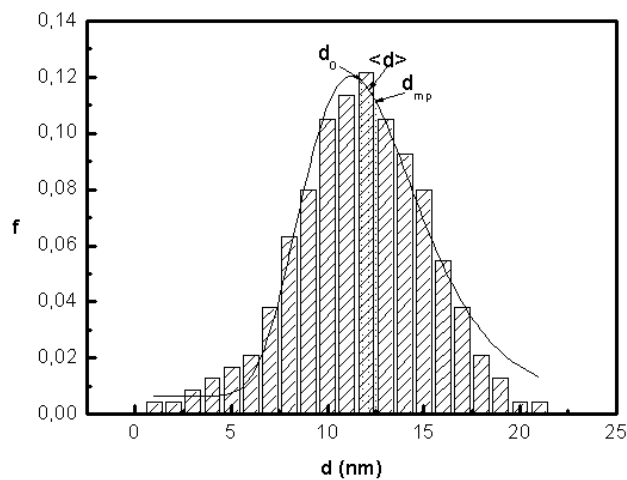


FIGURA 5 - Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas a base de ferrita de cobalto. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal [14].

O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio por  $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$ . A polidispersão também se relaciona ao  $d_{RX}$  por  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ , sendo este valor uma estimativa para o valor obtido por meio de medidas de difração de raios X. Para a amostra em questão os valores obtidos são os seguintes:  $d_0 = 11,8$  nm;  $d_{MP} = 12,5$  nm;  $\langle d \rangle = 12,1$  nm;  $s = 0,24$  e  $d_{RX} = 12,4$  nm.

### 3.3 Estudo da Funcionalização das Nanopartículas com PDMS

Da mesma forma que a superfície das nanopartículas de EDL-MF, os oligômeros de PDMS carboxil-terminados (PDMS-COOH), utilizados na funcionalização das nanopartículas para aplicações ambientais, sofrem ionização em meio aquoso. Portanto, o processo de complexação ligante/nanopartícula depende sensivelmente do pH da dispersão [17].

Neste sentido, foram efetuadas titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas em 40 mL da amostra de CM estudada neste trabalho (fração volumétrica = 1,5%) sob atmosfera inerte usando hidróxido de sódio como titulante. As medidas potenciométricas foram efetuadas com um pHmetro Metrohm 713 utilizando um eletrodo de vidro de dupla junção. As medidas condutimétricas foram realizadas com um condutímetro Metrhom 712 utilizando uma célula condutimétrica especialmente desenvolvida para dispersões coloidais. Objetivando-se determinar as frações molares dos sítios superficiais e os  $pK'$ s da superfície, de acordo com o modelo Two- $pK$  [15]. Desta forma, foi possível construir o diagrama de especiação da superfície da nanopartícula e superpô-lo ao dos oligômeros de PDMS-COOH. Finalmente, a partir do modelo de dois  $pK'$ s (Two- $pK$  model) foi determinado o valor de saturação da carga superficial das nanopartículas.

## 4. RESULTADOS

Os resultados das medidas eletroquímicas são mostrados na figura 6 em que se podem distinguir três regiões: a primeira relacionada à titulação do ácido forte no seio da dispersão a segunda a neutralização da superfície da nanopartícula e a última referente ao excesso de titulante adicionado. A partir dos pontos de equivalência obtidos da curva de titulação foram calculados os valores de  $pK'$ s dos equilíbrios de carregamento da superfície ( $pK_1 = 4,8$  e  $pK_2 =$

9,8) e a concentração dos sítios superficiais. O módulo do valor de saturação da carga superficial foi encontrado igual a  $0,23 \text{ C/m}^2$ , o que corresponde a 240 sítios por partícula ou uma carga por  $0,7 \text{ nm}^2$ .

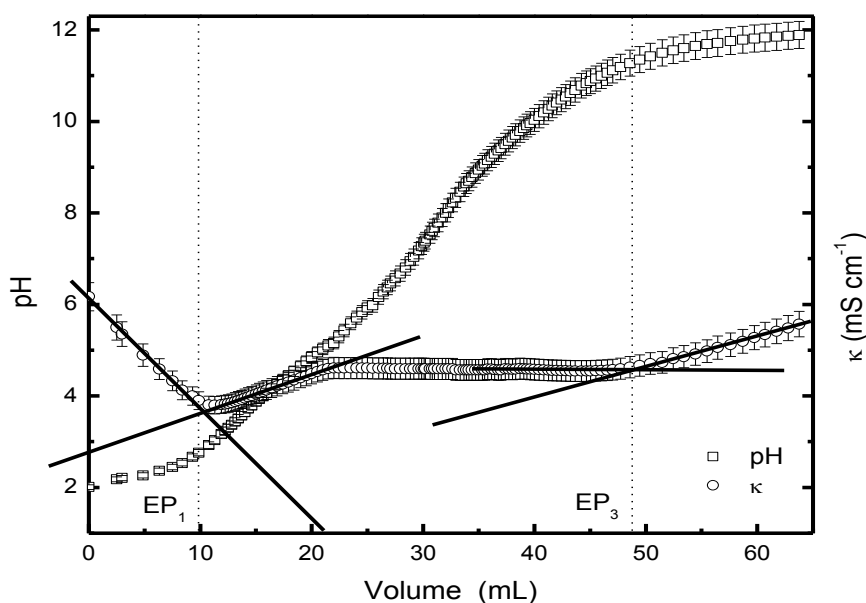


FIGURA 6 - Resultados da titulação potenciométrica – condutimétrica efetuada na amostra de EDL-MF precursora [14].

O perfil da pH-dependência da densidade de carga superficial das nanopartículas é mostrada da figura 7 e concorda com resultados publicados [11]. Para valores de pH inferiores a 4,0 e superiores a 11,0 a superfície da partícula tende a estar saturada em carga o que garante a estabilidade coloidal do sol magnético para condições convenientes de força iônica. Em torno da região de neutralidade a carga da partícula tende a zero, e uma rápida coagulação pode ser evidenciada [16].

A concentração dos sítios superficiais da nanopartícula foi plotada na figura 8 como função do pH. Esse diagrama de especiação fornece uma descrição quantitativa da superfície da partícula, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Para intervalos pequenos de pH em torno dos valores de  $pK$ , evidencia-se a coexistência de sítios neutros e carregados.

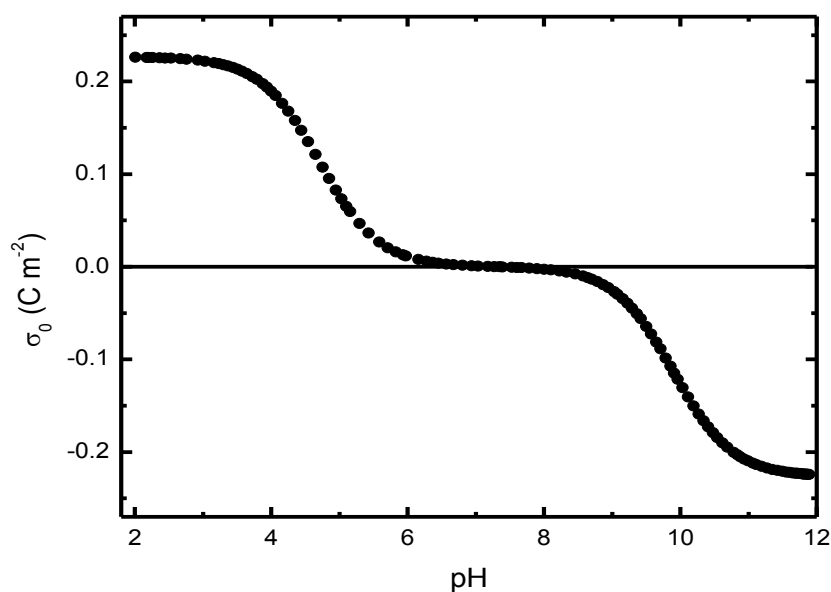
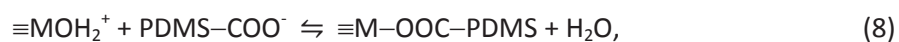


Figura 7 - Dependência da densidade de carga superficial com o pH [14].

Os oligômeros de PDMS usados na preparação do nanosorbente magnético não apresentam afinidade química pela superfície das nanopartículas. Desta forma tem sido usado um procedimento no qual se incorporam grupos carboxilato no PDMS por meio de uma reação de policondensação de precursores de PDMS hidroxil – terminais com um composto de diclorosilano contendo um grupo carboxilato terc-butil protegido [17]. O PDMS funcionalizado com o carboxilato obtido, PDMS-COOH;  $pK \approx 4,3$  [18] pode agora complexar a superfície das nanopartículas precursoras, de acordo com a equação esquemática a seguir [18]:



em que PDMS-COO<sup>-</sup> é a forma dissociada do PDMS funcionalizado com carboxilato. De fato, é bem conhecido que grupos carboxilato formam quelatos estáveis com diversos íons metálicos em solução [17]. Portanto o processo de funcionalização dos oligômeros de PDMS deve ser controlado pelo pH, que também monitora a densidade de carga superficial.

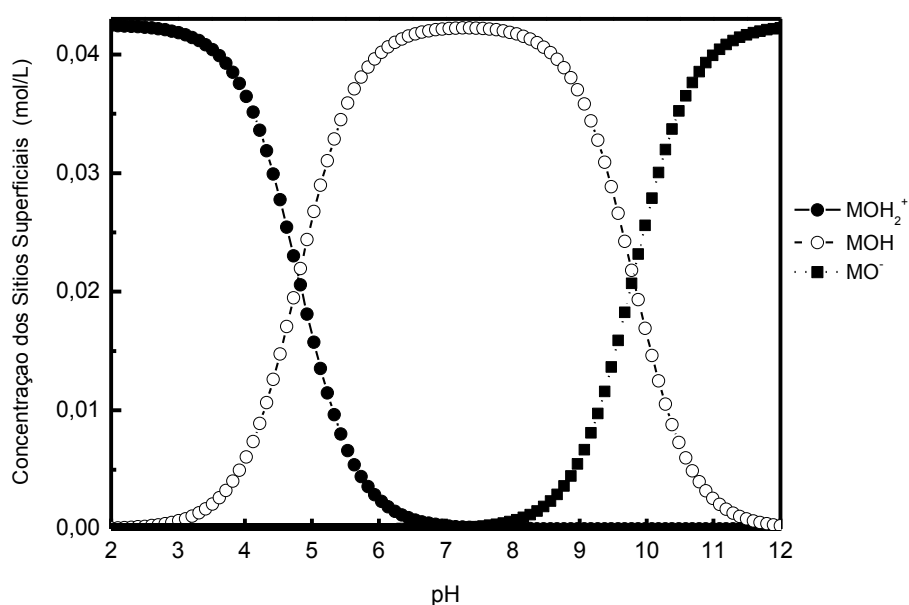


FIGURA 8 - Concentração dos sítios superficiais carregados em função do pH.

Neste contexto, plotou-se na figura 9 a superposição dos diagramas de especiação da superfície das nanopartículas e dos oligômeros de PDMS-COOH. Como pode ser visto, em meio alcalino tanto as nanopartículas quanto os ligantes estão negativamente carregados e, portanto, nenhuma complexação pode ocorrer. Por outro lado, em meio ácido, a superfície das nanopartículas está positivamente carregada permitindo sua funcionalização. A partir dessas considerações, podemos concluir que o pH ótimo para complexação nanopartícula-ligante é aproximadamente 4,5, em que a maior parte dos grupos carboxilato do PDMS estão dissociados. Essas deduções teóricas estão em bom acordo com resultados experimentais envolvendo a síntese de compósitos de PDMS com magnetita para aplicações biotecnológicas, que destacam uma complexação ligante/superfície mais efetiva em  $3 < \text{pH} < 6$ , enquanto que para  $\text{pH} > 8$  o sistema não apresenta estabilidade [19]. Desta forma, a investigação da especiação da superfície das nanopartículas e dos ligantes em função do pH revela-se um passo importante no planejamento da síntese e do design de CM para aplicações ambientais.

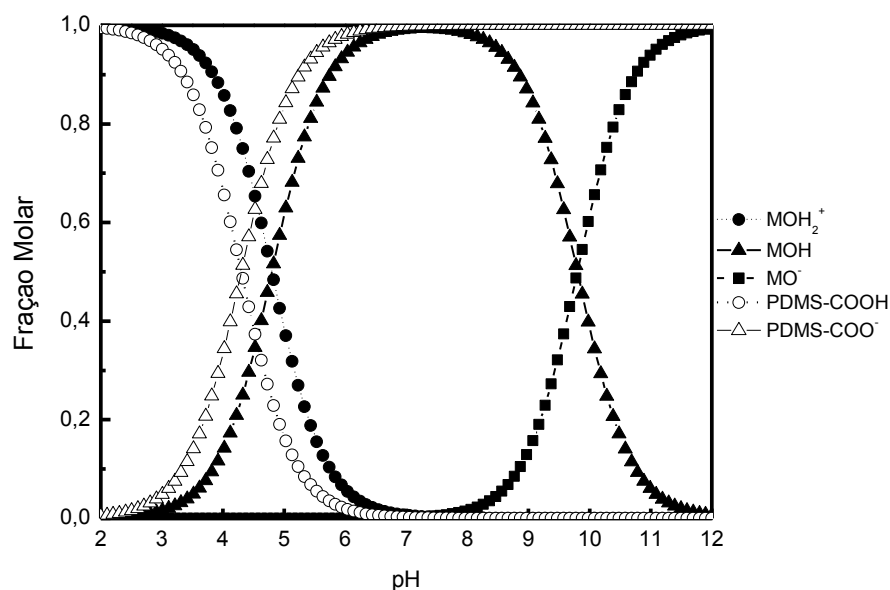


FIGURA 9 - Superposição dos diagramas de especiação dos sítios superficiais e dos oligômeros de PDMS-COOH.

## 5. CONCLUSÕES

Neste Trabalho de Conclusão de Curso focou-se a aplicação de nanopartículas magnéticas de ferrita no contexto ambiental. Do ponto de vista teórico explorou-se o processo de complexação partícula-ligante objetivando-se a síntese de complexos de PDMS baseados em nanopartículas com potencial promissor para a remoção de poluentes orgânicos de água de consumo por filtração magnética. A partir de titulações condutimétricas e potenciométricas, determinou-se a densidade de carga superficial do EDL-MF do precursor de acordo com o modelo de dois pK's, então o diagrama de especiação de superfície das partículas foi superposto àquele dos oligômeros PDMS carboxil-funcionalizados para analisar o mecanismo de complexação superfície-ligante. Os resultados obtidos revelam que os grupos carboxilato podem se fixar à superfície da nanopartícula somente em pH ácido em que os sítios superficiais estão positivamente carregados, confirmando resultados experimentais recentes [19]. A abordagem permitiu a predição teórica do pH ótimo da funcionalização da nanopartícula revelando-se, portanto, como uma ferramenta interessante no desenvolvimento de nanosorbentes magnéticos.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*. v.1.p.44. 2006.
- [2] SAVAGE, N; DIALLO, M. S. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*. v.7.p. 331–342. 2005.
- [3] MAYO, J.T.; YAVUZ, C.; YEAN, S.; CONG, L.; SHIPLEY, H.; YUJ,F.W.; KAN, A.; TOMSON, M.; COLVIN, V.L. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials*.v.8. p.71-75. January–March 2007.
- [4] APBLETT, A.W.; AL-FADUL, S.M.; CHEHBOUNI, M.; Trad, T. (2001) Proceedings of the 8th International Environmental Petroleum Consortium.
- [5] KONIECZNY, K.; BODZEK M.; PANEK, D. Removal of volatile compounds from the wastewaters by use of pervaporation, Desalination .Halkidiki, Greece. v.223. p.344-348. March 2008.
- [6] SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N.; BRILHANTE, O.M. A study of groundwater contamination with organic fuels and potential public health impact in Itaguaí, Rio de Janeiro State, Brazil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro. p.1599-1607. Nov-Dez 2002.
- [7] TOURINHO, F.A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*. v. 25. p. 3249-3254.1990.
- [8] TOURINHO, F.A.; CAMPOS, A.F.C.; AQUINO, R.; LARA, M.C.F.L.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT,J. Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids. *Brazilian Journal of Physics*, v. 32. p. 501-508. June 2002.
- [9] SOUSA, M. H.; TOURINHO, F.A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G.J.; LARA, M.C.F.L. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *Journal of Physics and Chemistry*, v. 105. p.1168-1175. 2001.
- [10] MATUO, C. Y.; TOURINHO, F. A.; SOUZA, M. H.; DEPEYROT, J.; FIGUEIREDO, N. A. M. Lyotropic Ferronematic Liquid Crystals Based on New Ni, Cu and Zn Ionic Magnetic Fluids. *Brazilian Journal of Physics*. São Paulo. v.32. p. 458-463.June 2002.
- [11] CAMPOS, A. F. C.; TOURINHO, F. A.; da SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.; DEPEYROT, J. Nanoparticles Superficial Density of Charge In Electric Double-Layered Magnetic Fluid: a Conductimetric and Potentiometric Approach. *European Physical Journal*. v.6. p.29-35. 2001.
- [12] ISRAELACHVILI, J. (1992) Intermolecular & Surface Forces. Academic Press, London.



- [13] Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *J. Phys. Chem.* p. 6220-6227. 2008.
- [14] CAMPOS, A. F. C. Contribuição ao Estudo da Densidade Superficial de Carga na Estabilidade de Coloides Magnéticos: Uma Abordagem Eletroquímica. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2005.
- [15] Pribil R. (1982) *Applied complexometry*. Pergamon, Oxford.
- [16] CAMPOS, A. F. C.; MARINHO, E. P.; FERREIRA, M. DE A.; TOURINHO, F. A.; PAULA, F. L. DE O.; DEPEYROT, J. X-DLVO Interactions between Nanocolloidal Magnetic Particles: The Quantitative Interpretation of the pH-Dependent Phase Diagram of EDL-MF. *Brazilian Journal of Physics*. vol. 39. p.23-235. April, 2009.
- [17] BATRA, A.; COHEN, C.; DUNCAN, T. M. Synthesis and Rheology of Tailored Poly(dimethylsiloxane) Zinc and Sodium Ionomers. New York, Cornell University, Ithaca. v.39. p. 426–438. 2006.
- [18] CAMPOS, A.F.C.; AQUINO, R.; COTTA, T. A. P. G.; TOURINHO, F.A.; DEPEYROY, J. Using speciation diagrams to improve synthesis of magnetic nanosorbents for environmental applications. *Bull. Mater. Sci.* v. 34. N. 7. P. 1357-1361. December 2011.
- [19] WILSON, K. S.; GOFF, J. D.; RIFFLE, J. S.; HARRIS, L. A.; ST PIERRE, T. G. Polydimethylsiloxane-magnetite nanoparticle complexes and dispersions in polysiloxane carrier fluids. *Polymers for Advanced Technologies*. v. 16. p. 200–211. 2005.